Ueber

Natriumsuperoxyd

als

Oxydationsmittel organischer Basen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Joseph Trost,

Apotheker

aus Bad Ems.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1894.

Ueber

Natriumsuperoxyd

als

Oxydationsmittel organischer Basen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Joseph Trost,

Apotheker

aus Bad Ems.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1894.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0276

Es sei mir an dieser Stelle gestattet meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, in dessen Laboratorium vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die mir bei Ausführung derselben in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Obgleich die heutige Chemie über eine grosse Reihe von Oxydationsmitteln verfügt, so ist die Anzahl derartiger Verbindungen, welche in alkalischer Lösung eine kräftige Oxydation bewirken, eine verhältnissmässig geringe. Es dürfte vielleicht ein neuer Körper, das Natriumsuperoxyd, berufen sein, diese Lücke ausfüllen zu helfen, um so mehr, da es sich durch seine leichte, ergiebige Sauerstoffabgabe auszeichnet, und auch der billige Preis von 4 Mark pro Kilo, zu dem er jetzt in den Handel kommt, ihm einen dauernden Platz neben anderen Verbindungen gleicher Art sichert.

Die Oxydationswirkung des Natriumsuperoxydes ist eine sehr energische, welche bei manchen Körpern direkt bis zur Kohle geht, bei anderen Verbindungen unter Feuererscheinung und theilweiser Explosion erfolgt. Bringt man z. B. Natriumsuperoxyd und Kohlepulver zusammen, so entsteht, wie Victor Meyer[1]) gezeigt hat, eine äusserst heftige Reaktion, welche unter Zerschmetterung des Reagensglases verläuft. Eisessig reagirt unter Feuererscheinung und Explosion, auch Glycerin wird, wenn es wasserhaltig ist, unter Flamme verbrannt. Uebergiesst man Natriumsuperoxyd im Reagensrohr mit Bittermandelöl, so findet massenhafte Abscheidung von Kohle, unter glänzender Feuererscheinung und Zerschmetterung des Gefässes statt. Wird Natriumsuperoxyd mit einer kleinen Menge

1) Chem. Ztg. Nr. 18. 93.

rothen Phosphors auf dem Ambos geschlagen, so findet ebenfalls gewaltsame Verbrennung statt.

Da das Superoxyd ferner noch mit anderen organischen Substanzen, wie Stroh, Wolle etc, Selbstentzündung hervorrufen kann, so ist beim Arbeiten mit demselben stets Vorsicht zu gebrauchen, und dürfen alle Manipulationen nur mit Glas- oder Metallgeräthen ausgeführt werden.

Natriumsuperoxyd ist ein gelblich weisses, ziemlich schweres Pulver, das sich in ca. 10 Theilen kalten Wassers löst. Es findet hierbei Zersetzung statt, indem es seinen Sauerstoff nach und nach abgiebt, als Hydroxyd in Lösung bleibend. Aus diesem Grunde kann auch eine wässrige Lösung nicht längere Zeit aufbewahrt werden; nach 24 Stunden ist dieselbe gewöhnlich unbrauchbar geworden. Zu den nachstehenden Versuchen wurden deshalb stets frischbereitete 10prozentige Lösungen verwendet.

Die erste uns zur Verfügung stehende Probe von Natriumsuperoxyd, aus der chemischen Fabrik von Königswarter und Ebell in Linden vor Hannover, fuhr, bei Berührung mit Wasser, heftig zischend und unter theilweiser Feuererscheinung auf demselben hin und her, die Flüssigkeit dabei stark erhitzend. Später aus derselben Fabrik bezogenes Natriumsuperoxyd zeigte beim Auflösen in Wasser das Zischen nur in geringem Masse, während Feuererscheinung gar nicht mehr beobachtet wurde und auch die Erwärmung der Flüssigkeit nur eine unbedeutende war. Es können demnach die ersten Erscheinungen nur von der Gegenwart geringer Mengen metallischen Natriums hergerührt haben. Bei Bereitung der Lösung ist es beachtenswerth, dass man stets das Superoxyd dem Wasser in kleinen Mengen unter Umrühren zusetzt, da im entgegengesetzten Falle das Superoxyd bei Berührung mit wenig Wasser sich heftig auf-

bläht und so stark erhitzt, dass leicht ein Zerspringen des Glasgefässes eintreten kann. Beim Kochen giebt die wässrige Lösung ihren ganzen Sauerstoffgehalt in kurzer Zeit ab.

In gut verschlossenen Blechbüchsen an trocknem Orte aufbewahrt, hält sich das Natriumsuperoxyd lange Zeit reaktionsfähig; Zutritt von Feuchtigkeit bewirkt baldige Zersetzung, indem es, unter Verlust seines Sauerstoffes und lebhafter Kohlensäureanziehung aus der Luft, in Natriumcarbonat übergeht.

Die Oxydationswirkung des Natriumsuperoxydes ist in alkalischer und saurer Lösung eine wesentlich verschiedene. Während im ersteren Falle, wenigstens bei Verbindungen mit einfachen Benzolkernen fast stets glatte Oxydationsprodukte gebildet werden, führt die Oxydation in saurer Lösung vielfach zu dunkelgefärbten, amorphen Niederschlägen, Gemischen verschiedener Oxydationsstufen, die gar nicht, oder nur wenig löslich sind, und, da ihre Trennung nicht gelang, nicht krystallisirt werden konnten.

Theoretischer Theil.

Lässt man Natriumsuperoxyd in wässeriger Lösung auf Anilin einwirken, so bildet sich Nitrobenzol. Die Reaktion geht schon in der Kälte in geringem Maasse vor sich, da nach 24stündigem Stehen deutlicher Geruch nach Nitrobenzol wahrnehmbar war. In der Wärme erfolgt die Bildung viel schneller. Diese interessante Reaktion der direkten Ueberführung einer Amidogruppe in eine Nitrogruppe wurde noch an einer Reihe anderer Amido- und speziell Diamidoverbindungen der aromatischen Reihe beobachtet, findet jedoch nur in alkalischer Lösung statt.

Prudhomme[1]) und Bamberger[2]) war es auch gelungen Anilin in Nitrobenzol durch Oxydation überzuführen, und zwar bediente sich Ersterer hierzu des Chlorkalkes in heisser Lösung, während Bamberger zum gleichen Resultate gelangte, indem er unter anhaltendem Rühren wässrige Anilinlösung zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von Kaliumpermanganat tropfen liess.

Als Nebenprodukt wird bei dieser Reaktion Azobenzol gebildet. Da man bei der Oxydation dieses Körpers weder mit Natriumsuperoxyd, noch mit Kaliumpermanganat zu Nitrobenzol gelangt, so ist dadurch bewiesen, dass die Ueberführung der Amido- in die Nitrogruppe auf direktem Wege geschieht, unabhängig von bei der Oxydation etwa intermediär noch entstehenden Nebenprodukten.

---

1) B. 25. Ref. 947.

2) B. 4. 496 (93).

In saurer Lösung gelangt man dagegen zu ganz anderen Körpern, und zwar ist hier wieder ein Unterschied, ob die Einwirkung bei Gegenwart schwacher Säuren (z. B. Essigsäure) oder Mineralsäuren stattfindet.

Giebt man zu Anilin in essigsaurer Lösung 10 %iges Natriumsuperoxyd, in dem Verhältnisse, dass die saure Lösung schwach vorherrscht, und erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit bald dunkel und findet schon nach zwei Stunden Abscheidung eines dunkelbraunen, körnigen Niederschlages statt, der sich bei weiterem Erwärmen noch vermehrt. Aus Chloroform oder absolutem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt er bei 203° und ist das Dianilidochinonanil.

Der gleiche Körper war auch von Schunk und Machlewski[1]) durch Oxydation von Anilin in essigsaurer Lösung mittels Wasserstoffsuperoxyd erhalten worden. Auch Leeds[2]) hatte früher schon in ganz gleicher Weise Anilin der Oxydation unterworfen, hatte aber nur ein harzartiges Produkt erhalten.

Auch bei dieser Reaktion wird Azobenzol als Neben- bezw. Zwischenprodukt gebildet. Die Menge des gebildeten Azobenzols ist von der Temperatur abhängig. Im Anfange der Reaktion, nach etwa dreistündigem Erhitzen, war massenhaft Azobenzol gebildet, welches beim Erkalten in Form kleiner gelber Krystalle in der Flüssigkeit umherschwamm; nach Beendigung der Oxydation konnte es jedoch kaum noch nachgewiesen werden. Es ist somit anzunehmen, dass das primäre Reaktionsprodukt Azobenzol ist. Dasselbe bleibt jedoch bei höherer Temperatur nur zum kleineren Theile als solches beständig, indem es bei weiterem Erwärmen, durch Vermittelung von Natrium-

1) B. 25. 3574.
2) B. 14. 1384.

superoxyd mit Anilin zu reagiren beginnt. Vielleicht wird hierbei zuerst Chinon aus Azobenzol gebildet, welches dann mit dem überschüssigen Anilin in der bekannten Weise Dianilidochinonanil und Hydrochinon giebt, welch' letzteres durch weitere Oxydation wieder in Chinon übergeht.

Vergleicht man die Formel des Dianilidochinonanils mit der des Azobenzols, so ergiebt sich, dass neben der Bildung von letzterem noch ein anderer Vorgang stattfinden muss. Am nächsten liegt theoretisch der Austritt eines Stickstoffatomes. Dies ist auch thatsächlich der Fall, da bei dem Vorgange Ammoniak gebildet wird. Dies lässt sich einfach in der Art nachweisen, dass man, nach dem Absaugen des Dianilidochinonanils, das Filtrat mit Natronlauge übersättigt und erwärmt. Ammoniak lässt sich schon durch den Geruch erkennen und bildet an einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstabe dichte Nebel von Chlorammonium. Schunk hatte das Ammoniak dadurch nachgewiesen, dass er es durch Salzsäure absorbirte, welche sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Peligot-Rohre befand. Nach dem Eindampfen der sauren Lösung wurde der Rückstand einige Male über kleiner Flamme sublimirt. Das Sublimat erwies sich als Chlorammonium. Die Abspaltung des Ammoniaks findet jedenfalls bei der Oxydation des Azobenzols zu Chinon statt.

Schematisch liesse sich der ganze Vorgang in folgende Formeln zusammenfassen:

I.

$$2C_6H_5NH_2 + 2Na_2O_2 + 4H_2O =$$
$$C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5 + 4NaOH + 4H_2O.$$

Azobenzol.

II.

$$C_6H_5N = N \cdot C_6H_5 + 2Na_2O_2 + 4H_2O =$$
$$2C_6H_4O_2 + 2NH_3 + 4NaOH.$$

Chinon.

III.

$$4C_6H_5 \cdot NH_2 + Na_2O_2 + 2CH_3 \cdot COOH =$$
$$C_{24}H_{19}N_3O + 2NaCH_3 \cdot COO + NH_3 + H_2O.$$

Dianilidochinonanil.

Die Bildung von Chinon konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Es ist nicht unmöglich, dass auch das Azobenzol direkt auf Anilin einwirkt, zumal es bekannt ist, dass Azobenzol beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin Azophenin (Dianilidochinondianil) giebt.

Die Bildung des Dianilidochinonanil findet nur bei Gegenwart schwacher Säuren statt. Wendet man an Stelle der Essigsäure Salzsäure oder Schwefelsäure an, so entsteht in der Wärme zuerst ein schön dunkelgrün gefärbter, reichlicher Niederschlag, der jedoch bei weiterer Oxydation bald schwarz wird; es wird Anilinschwarz gebildet, anolog der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Unterwirft man salzsaures o-Amidophenol in gleicher Weise der oxydirenden Einwirkung des Natriumsuperoxydes, so entstehen ebenfalls in alkalischer und saurer Lösung gänzlich verschiedene Produkte.

Wird die wässrige Lösung des salzsauren o-Amidophenols mit Natriumsuperoxyd versetzt und gelinde erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst gelb, und geht zwischen 70 und 80 Grad, bei welcher Temperatur heftige Reaktion unter lebhafter Ammoniakentwickelung erfolgt, in roth über. Nach dem Erkalten erhält man durch Ansäuern und Ausziehen mit Aether, schöne gelbe Nadeln, vom Schmelzpunkte 44°. Es hat sich auch hier,

wie beim Anilin die Amidogruppe in die Nitrogruppe, unter Bildung von o-Nitrophenol, verwandelt. —

In saurer Flüssigkeit entsteht auch hier wieder ein ganz anderes Oxydationsprodukt. Lässt man Natriumsuperoxyd auf eine essigsaure Lösung des salzsauren o-Amidophenols in der Wärme einwirken, so entsteht nur eine geringe Menge eines schwarzbraunen, unlöslichen Niederschlages. Wendet man dagegen salzsaure Lösung an, so scheidet sich beim Erwärmen nach und nach ein ziemlich reichlicher, dunkler Niederschlag ab, der ein Gemisch eines schwarzen und rothen Farbstoffes bildet.

Seidel[1]) hatte dieselben Körper erhalten, als er durch eine heisse, wässrige Lösung von salzsaurem o-Amidophenol längere Zeit Luft durchstreichen liess. Früher hatte auch schon G. Fischer[2]) die Oxydation des gleichen Phenoles mit rothem Blutlaugensalz versucht und war zum gleichen Resultate gelangt.

Das gebildete Oxydationsprodukt ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, giebt aber mit Alkohol und Aether schön grüne Fluorescenz. Auf nassem Wege ist die Trennung der beiden Farbstoffe nicht ausführbar, wird aber leicht durch Sublimation bewerkstelligt, da bei ca. 250° der schwarze Farbstoff verkohlt, während der rothe in prachtvoll glänzenden, rothen Krystallen sublimirt.

Das erste Oxydationsprodukt ist rother Farbstoff, während bei weiterem Verlaufe der Reaktion immer mehr schwarzer gebildet wird. Seidel erklärt dies dahin, dass bei seiner Oxydation die als Nebenprodukt entstehende freie Salzsäure hindernd auf die Bildung des rothen Farbstoffes einwirke. Dieser Umstand giebt auch eine Erklärung ab für die, bei Oxydation mit Natriumsuperoxyd

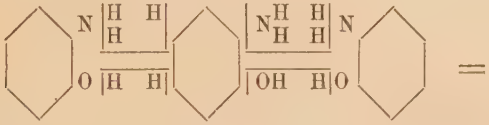
---

1) B. 23. 182b.

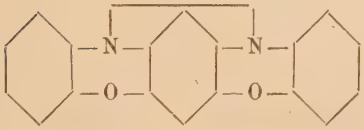
2) Journ. f. pr. Chemie 19. 317.

in salzsaurer Lösung erhaltene, geringe Ausbeute an rothem Farbstoffe. Auf Grund der Analyse kommt ihm die Formel $C_{18}H_{10}N_2O_2$ zu. Es muss hiernach bei Bildung desselben aus o-Amidophenol eine Oxydation und Abspaltung von Ammoniak stattgefunden haben. Letzteres kann man wieder am besten in der Weise nachweisen, dass man das Filtrat des Farbstoffes eindampft, mit Natronlauge versetzt, destillirt, und das entweichende Ammoniak in Salzsäure auffängt.

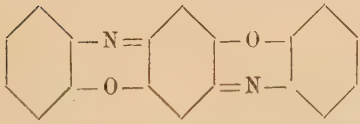
Für die Konstitution des Farbstoffes können folgende zwei Formeln aufgestellt werden:



I.



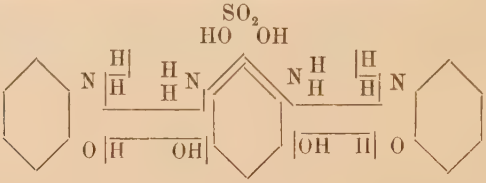
II.



Die Entscheidung zwischen den beiden Formeln giebt die synthetische Darstellung aus einem Molekül wasserfreien, symmetrischen Diamidoresorcinsulfates mit zwei Molekülen reinen, sublimirten Amidophenols. Beim vor-

sichtigem Erhitzen der beiden Körper über den Schmelzpunkt erhält man einen grünen Dampf, der sich beim Erkalten zu prachtvoll rothen Krystallen verdichtet, welche sich sowohl durch ihre Lösungserscheinungen, Salzbildung u. s. w., mit den durch Oxydation von salzsaurem o-Amidophenol erhaltenen identisch erweisen.

Der bei der Synthese stattfindende Vorgang wird durch folgendes Formelbild veranschaulicht:



Hiernach kann dem Farbstoffe nur die Formel

zukommen. Er ist demnach ein Triphendioxazin.

Versuche durch Oxydation von salzsaurem Amidoazobenzol zu Chinon zu gelangen, hatten nur geringen Erfolg. Es tritt hierbei schon der Umstand hindernd entgegen, dass das Salz in Wasser fast unlöslich ist. Die Anwendung von concentrirtem Alkohol geht nicht an, da Natriumsuperoxyd in letzterem nicht löslich ist, und somit durch Zusatz der wässrigen Superoxydlösung stets eine Verdünnung des Alkohols und dadurch Ausscheidung des grössten Theiles der gelösten Substanz verursacht wird. Nach mehrstündigem Erhitzen einer alkoholischen, mit Salzsäure versetzten Lösung mit Natriumsuperoxyd erfolgte nur ganz geringe Ausscheidung einer harzigen, geruchlosen Substanz, welche sich auch bei weiterem

Erhitzen nicht veränderte. Nachdem die Flüssigkeit aber weitere 48 Stunden in der Kälte gestanden hatte, war deutlicher Geruch nach Chinon wahrnehmbar. Die gebildete Menge des letzteren war jedoch so gering, dass der Nachweis nicht gelang.

In essigsaurer Lösung scheidet sich auf Zusatz von Natriumsuperoxyd die Base sogleich wieder ab, was auch durch einen Ueberschuss von Essigsäure nicht verhindert werden kann.

In seiner Einwirkung auf die drei Phenylendiamine verhält sich Natriumsuperoxyd in alkalischer Lösung völlig analog. Es werden auch hierbei die Amidogruppen in Nitrogruppen leicht übergeführt. Die Reaktion ist aber auch wieder von bestimmten Temperaturgraden abhängig. Erwärmt man eine wässrige Lösung von salzsaurem o-Phenylendiamin mit überschüssigem Natriumsuperoxyd gelinde, so bleibt die Flüssigkeit anfangs unverändert. Beim Steigern der Temperatur aber auf ca. 80 Grad tritt fast momentan lebhafte Reaktion unter Ammoniakentwickelung ein; die Flüssigkeit färbt sich zuerst gelb und geht dann in roth über. Ueberlässt man so, ohne weiter zu erhitzen, die Reaktion sich selbst, so dauert dieselbe ungefähr noch zwei Stunden fort, sich durch Selbsterwärmung fast stets auf gleicher Temperatur erhaltend. Nach dem Erkalten scheiden sich lange, gelbe Nadeln von o-Nitranilin aus.

p-Phenylendiamin verhält sich genau wie die Orthoverbindung, während bei dem m-Phenylendiamin sich keine Krystalle nach dem Erkalten ausschieden, sondern das gebildete m-Nitranilin mit Aether ausgezogen werden musste.

In saurer Lösung ist dagegen das Verhalten des Natriumsuperoxydes, sowohl im Vergleich zu den Resul-

taten aus alkalischer Flüssigkeit, als auch bei saurer Reaktion untereinander völlig verschieden.

Auf Zusatz von Natriumsuperoxyd zur essigsauren Lösung des salzsauren o-Phenylendiamins entsteht beim Erwärmen sofort Dunkelfärbung der Flüssigkeit, und nach weiterem zweistündigem Erhitzen scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab. Derselbe sublimirt roth, giebt mit Alkohol und Aether intensiv grüne Fluorescenz und färbt sich, in Alkohol gelöst, auf Zusatz von Salzsäure roth.

Wenn schon vorher die Annahme der Bildung von Diamidophenazin nahe lag, welches auch leicht als salzsaures Salz durch Oxydation von o-Phenylendiamin mit Eisenchlorid erhalten wird, so wurde diese Annahme durch die obigen Erscheinungen nur noch bewiesen.

Metaphenylendiamin giebt bei der Oxydation mit Natriumsuperoxyd schon in der Kälte nach einigem Stehen, in der Wärme sofort, einen reichlichen schwarzen, amorphen Niederschlag, der vollständig unlöslich ist, nicht schmilzt, sondern auf dem Platinbleche erhitzt, ohne sich zu verflüchtigen oder sublimiren, glüht. Es ist Kohle.

Bei p-Phenylendiamin entsteht in essigsaurer Lösung durch Oxydation zunächst Grünfärbung der Flüssigkeit, welche bald ins Dunkle übergeht. Beim Erwärmen findet bald Abscheidung eines ebenfalls schwarzen, amorphen Niederschlages statt. Derselbe ist nur sehr wenig löslich und schmilzt erst bei hoher Temperatur. Da es für die Diamine in Parastellung charakteristisch ist durch Oxydation in Chinon überzugehen, so war auch hier bei der Einwirkung von Natriumsuperoxyd die Annahme etwaiger Chinonbildung berechtigt. Dieselbe trat jedoch nicht ein; Chinon konnte in keinem Falle nachgewiesen werden.

Während bei der Oxydation der drei Phenylendiamine stets nur eine Amidogruppe angegriffen wurde, gleich-

gültig, ob man die Menge des zugesetzten Natriumoxydes vermehrte oder die Temperatur steigerte, zeigt 1.2 4-Toluylendiamin das interessante Verhalten, dass hier unter gewissen Bedingungen die Oxydation der beiden Amidogruppen möglich ist.

Die Reaktion ist zunächst in erster Linie wieder von der Temperatur abhängig, jedoch auch noch an andere, ziemlich engbegrenzte Bedingungen gebunden, da es nicht immer gelingt das Dinitrobenzol zu erhalten.

Versetzt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Toluylendiamin mit Natriumsuperoxyd und erwärmt langsam, so verläuft die Reaktion gerade wie bei den Phenylendiaminen.

Unter Gelbfärbung der Flüssigkeit beginnt zwischen 70 und 80° die Reaktion. Erhitzt man nun nicht weiter, sondern lässt die Flüssigkeit ruhig stehen, so scheiden sich nach dem Erkalten gelbe Prismen von Paranitrotoluidin aus. Es ist also die in Parastellung befindliche Amidogruppe der Oxydation am zugänglichsten.

Ein zweiter Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass das Natriumsuperoxyd zu der heissen Lösung des salzsauren Toluylendiamins gegeben, die Flüssigkeit dann rasch zum Sieden gebracht und einige Zeit darin erhalten wurde. Die Lösung färbt sich hierbei roth. Nach dem Erkalten schieden sich keine Krystalle ab. Der Auszug mit Aether ergab gelbe Prismen, vom Schmelzpunkte 70,5, welche sich auch noch durch die Analyse als Dinitrotoluol charakterisirten. Es scheint bei diesem Vorgange wesentlich zu sein, dass man das Natriumsuperoxyd zur heissen Toluylendiaminlösung giebt, da beim Zusammengeben der kalten Lösungen und langsamen Erhitzen bis zum Sieden kein Dinitrotoluol, sondern wieder Paranitrotoluidin gebildet wurde.

Aus einem der noch weiter angestellten Oxydationsversuche resultirte in einem Falle ein Produkt, welches verschiedene Schmelzpunkte ergab, die sich zwischen 80 und 100° bewegten. Es schien ein Gemisch von Para- und Orthonitrotoluol zu sein.

Die Oxydation in saurer Lösung führt zu einem dunklen, amorphen, schwerlöslichen Körper, der nicht krystallisirte.

Die Oxydationswirkung des Natriumsuperoxydes auf Basen mit complizirten Benzolkernen wurde zunächst am β-Naphthylamin versucht. Da die Base in Wasser sehr schwer löslich ist und so mit Arbeiten in sehr grossem Flüssigkeitsvolumen bei Gegenwart von wenig Substanz nothwendig ist, wurde die Oxydation in verdünntem Alkohol vorgenommen.

Giebt man zu einer solchen heissen Lösung von β-Naphthylamin Natriumsuperoxyd, so färbt sich die Flüssigkeit sofort roth und es tritt intensiver Geruch nach Zimmt auf, der jedoch bald wieder verschwindet. Nach dem Erkalten blieb die Lösung klar. Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure schieden sich sogleich ziegelrothe Flocken ab. Dieselben zeigten aber durchaus keinen zimmtartigen Geruch mehr. Sie sind nur in Chloroform schwer löslich, aus dem sie beim Concentriren in winzig kleinen Nädelchen krystallisirten. Die Ausbeute war ausserordentlich gering. Der Schmelzpunkt lag bei 260—265°.

Erneute Versuche zur Darstellung grösserer Mengen obigen Körpers hatten keinen Erfolg. Obwohl anscheinend jedesmal die gleichen Bedingungen innegehalten wurden, resultirten doch stets verschiedene Produkte, welche sich sowohl in ihrem Aussehen, als Schmelzpunkt und Lösungsfähigkeit vollständig anders verhielten.

Wäre bei dem β-Naphthylamin die Oxydation analog den vorher beschriebenen Aminen verlaufen, so hätte in alkalischer Lösung, durch Ueberführung der Amido- in die Nitrogruppe, β-Nitronaphtalin entstehen müssen. Letzterer Körper zeichnet sich gerade durch seinen Geruch nach Zimmt aus, und es ist somit anzunehmen, dass im ersten Stadium der Oxydation auch wirklich diese Nitroverbindung gebildet wurde, welche sich jedoch unter Einfluss des Natriumsuperoxydes weiter oxydirte und dadurch die oben erwähnten, verschiedenen Produkte lieferte.

β-Naphthylamin in Eisessig gelöst ergab auf Zusatz von Natriumsuperoxyd sowohl in der Kälte als auch in der Wärme einen gleichen, braunvioletten, reichlichen Niederschlag. Derselbe ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich, konnte aber aus keinem derselben zum Krystallisiren gebracht werden. Es schieden sich stets schmierige, amorphe Massen ab.

Beim Vergleiche der Oxydationsprodukte des β-Naphthylamins, dem einfachsten Repräsentanten der Basen der Naphthalinreihe, gegenüber den Resultaten des Anilins, dem gleichen Vertreter aus der Reihe der einfachen Benzolkerne, ergiebt sich ein wesentlicher Unterschied.

Während das Anilin sowohl in alkalischer als saurer Lösung reine, leicht fassbare Oxydationsprodukte liefert, entstehen aus β-Naphthylamin in beiden Fällen amorphe, undefinirbare Substanzen, welche die Darstellung eines analysenreinen Körpers nicht gestatten.

In ganz ähnlicher Weise wirkt Natriumsuperoxyd auf ein Diamin dieser Reihe, des β-Phenyl-Naphthylendiamin, ein.

Die Oxydation in alkalischer Lösung geht hier nicht an, da die Base in Wasser unlöslich ist, und concentrirter Alkohol nicht verwendet werden kann.

In Eisessig gelöst ruft dagegen Natriumsuperoxyd einen schön dunkelvioletten Niederschlag hervor, der sich sowohl in der Kälte als in der Wärme bildet, wobei die einzelnen Produkte aber auch wieder Unterschiede zeigen. Während das beim Erhitzen sogleich entstehende Oxydationsprodukt fast gänzlich unlöslich ist und nur in conc. Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe hineingeht, löst sich der in der Kälte durch 24 stündiges Stehen erzielte Niederschlag in den meisten Lösungsmitteln leicht auf. Er krystallisirt aber aus keinem desselben. Die schwefelsaure Lösung ist ebenfalls schmutzig violett. Auf Zusatz von Wasser färbt sie sich roth und scheidet die Substanz in dunklen Flocken wieder ab. Es wird also auch hier kein einheitliches Oxydationsprodukt gebildet, sondern anscheinend ein Gemenge verschiedener Körper.

Zum Schlusse seien noch einige Oxydationsversuche mit Natriumsuperoxyd erwähnt, welche im Laufe der Arbeit nebenher ausgeführt wurden.

Auf Toluol und Phenol wirkt das Superoxyd nicht ein.

Benzylchlorid giebt nach längerem Erhitzen wenig Benzoesäure.

Brenzkatechin wird durch Natriumsuperoxyd vollständig zerstört. Es entsteht eine dunkelbraune, nach Isonitril riechende Flüssigkeit.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf

Anilin

a) in saurer Lösung.

50 gr Anilin in 300 gr Essigsäure gelöst, wurden mit 30 gr Natriumsuperoxyd in 10prozentiger Lösung versetzt und 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es schied sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab. Nach dem Erkalten schwammen auf der Flüssigkeit zahlreiche, gelbe, kleine Krystalle. Der Niederschlag wurde abgesaugt und das Filtrat von Neuem 6 Stunden erhitzt, wobei sich noch reichliche Mengen der braunen Substanz abschieden. Der zuerst erhaltene Niederschlag wurde in einem Kolben in wenig Wasser suspendirt und mit überhitztem Wasserdampfe behandelt. Mit dem Destillate gingen zahlreiche, dunkelgelbe Oeltropfen über, welche im Kühlrohre und der Vorlage bald erstarrten. Aus Ligroin umkrystallisirt bilden sie schöne, orangefarbene, monokline Prismen vom Schmelzpunkte 68°. Es war Azobenzol. Der beim zweiten Erhitzen erhaltene Niederschlag wurde in gleicher Weise behandelt, wobei jedoch nur sehr wenig Azobenzol mehr übergetrieben wurde. Die in dem Kolben nach Behandlung mit Wasserdampf zurückgebliebenen Oxydationsprodukte wurden nach dem Auswaschen und Trocknen theils aus Chloroform, theils aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die kleinen, braunen

Krystalle erwiesen sich als Dianilidochinonanilid. Schmelzpunkt 203°.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 70%.

b) in alkalischer Lösung.

4 gr Anilin in 180 gr Wasser gelöst, wurden mit 600 gr Natriumsuperoxydlösung 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Es hatte sich nach dieser Zeit schon etwas Nitrobenzol gebildet, welches am Geruch erkenntlich war. Hierauf wurde die Flüssigkeit zwei Stunden am Rückflusskühler über der Asbestplatte erhitzt, wo beim Sieden unter dunkelgelber Färbung der Lösung lebhafte Reaktion eintrat. Da nach dem Erkalten noch unzersetztes Anilin vorhanden war, wurden weitere 10 gr Superoxyd in Lösung zugesetzt und nochmals 4 Stunden gekocht. Die Flüssigkeit wurde dann mit Wasserdampf behandelt, wobei auch hier Azobenzol überging. Das gebildete Nitrobenzol wurde der wässrigen Flüssigkeit durch Aether entzogen, letzterer fast ganz verdampft, und der Rückstand durch Fraktion gereinigt.

Ausbeute an reinem Nitrobenzol ca. 6%.

Auf

Salzsaures o-Amidophenol

a) in alkalischer Lösung.

Dargestellt wurde das salzsaure o-Amidophenol durch Reduktion von o-Nitrophenol mittelst Zinn und Salzsäure. Eine Lösung des Salzes von 5 gr in 50 gr Wasser wurde mit 500 gr Superoxydlösung gelinde erwärmt. Zwischen 70 und 80° erfolgte unter Ammoniakentwickelung lebhafte Reaktion, wobei die Lösung sich zuerst gelb, dann tiefdunkelroth und schliesslich wieder gelbroth färbte. Bei Beginn der Reaktion wurde die Flamme entfernt und der weitere Vorgang sich selbst überlassen, wobei die Lösung durch Selbsterwärmung lange Zeit heiss blieb. Nach dem

Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert und das gebildete Oxydationsprodukt mit Aether ausgezogen. Die nach dem Verdunsten desselben zurückbleibenden gelben Krystallnadeln wurden aus Wasser umkrystallisirt und ergaben den Schmelzpunkt des o-Nitrophenols = 44°, als welches sie sich auch durch die Analyse erwiesen.

Berechnet N	Gefunden N
10,07 %	10,14 %.

b) in essigsaurer Lösung.

Zu 5 gr salzsaurem o-Amidophenol in concentrirter wässriger Lösung wurde nach Zusatz von 80 gr 10%igen Superoxydes Essigsäure bis Eintritt schwach saurer Reaktion gegeben. Schon in der Kälte entstand ein geringer, dunkler Niederschlag, der sich auch beim Erwärmen kaum vermehrte. Die Ausbeute war so gering, dass sie nicht in Betracht gezogen werden konnte. Mit Aether zeigte der Niederschlag grüne Fluorescenz.

c) in salzsaurer Lösung

ergaben dieselben Mengenverhältnisse schon nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade einen ziemlich reichlichen, dunkelgefärbten Niederschlag, der aus dem Gemische einer rothen und schwarzen Substanz bestand. In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Wasser sind die Körper fast ganz unlöslich, geben aber mit diesen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, intensiv grüne Fluorescenz. Da die Trennung auf nassem Wege nicht gelingt, wurde sie durch Sublimation herbeigeführt. Zu diesem Zwecke wurden die Oxydationsprodukte in einem mit einem Thondeckel veschlossenen Porzellantiegel im Sandbade auf 250° erhitzt. Der schwarze Körper verkohlte, während sich der rothe in prachtvollen, rothen Krystallplättchen an der Thonplatte

festsetzte. Dieselben wurden aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Es ist das im theoretischen Theile bereits erwähnte Triphendioxazin.

Ausbeute = 4% des angewandten Amidophenols.

Auf

salzsaures Amidoazobenzol.

Der Schwerlöslichkeit des Salzes wegen kann die Oxydation nur in alkoholischer, salzsäurehaltiger Lösung ausgeführt werden.

5 gr Amidoazobenzol wurden in 250 gr absoluten Alkohols und soviel Salzsäure gelöst, dass nach Zusatz von 100 gr zehnprozentigen Superoxydes die saure Reaktion schwach vorwaltete. Nach zweistündigem Erhitzen am Rückflusskühler war kaum Veränderung eingetreten. Nach weiterem sechsstündigem Kochen schieden sich geringe Mengen einer unlöslichen, harzigen Masse ab.

Nach etwa 48stündigem Stehen in der Kälte war deutlicher Geruch nach Chinon wahrnehmbar. Behufs Isolirung desselben wurde die Flüssigkeit mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Es konnte aber mit Bestimmtheit kein Chinon nachgewiesen werden. Die gebildeten Mengen waren anscheinend zu gering.

Auf

salzsaures o-Phenylendiamin.

a) in alkalischer Lösung.

Eine concentrirte, wässrige Lösung von 5 gr des salzsauren Salzes, dargestellt aus o-Nitroanilin mittelst Zinn und Salzsäure, mit 500 gr Superoxydlösung gelinde erwärmt, verläuft unter denselben Reaktionserscheinungen wie beim o-Amidophenol.

Gegen 80° beginnt lebhafte Reaktion, es entweicht Ammoniak, und die Flüssigkeit färbt sich dunkelgelb. Auch ohne weiteres Erhitzen dauert die Reaktion noch

einige Zeit fort. Nach dem Erkalten schieden sich lange, gelbe Nadeln ab, vom Schmelzpunkte 71,5, welcher für o-Nitroanilin sprach, was auch die Analyse bestätigte.

Berechnet N	Gefunden N
20,28	20,10.

Die Ausbeute betrug ca. 10%.

b) in salzsaurer Lösung.

5 gr salzsaures o-Phenylendiamin in 30 gr Wasser gelöst und nach Zusatz von 50 gr Natriumsuperoxydlösung mit genügend Salzsäure zur sauren Reaktion versetzt ergaben bei ganz gelindem Erwärmen nach einiger Zeit rothgelbe Krystallnadeln, welche sich mit dem durch Oxydation von salzsaurem o-Phenylendiamin mi Eisenchlorid dargestellten Diamidophenazin identisch erwiesen.

Wendet man statt der Salzsäure Essigsäure bei gleichen Mengenverhältnissen an, oder erhitzt die salzsaure Lösung einige Zeit zum Kochen, so scheidet sich ein dunkelbrauner, amorpher Niederschlag ab. Derselbe ist in Alkohol zum grössten Theile löslich und färbt sich auf Zusatz von Salzsäure roth. Mit Aether fluoreszirt es schön grün, liefert aber kein reines Diamidophenazin.

Salzsaures m-Phenylendiamin

liefert in alkalischer Lösung unter gleichen Bedingungen und unter denselben Reaktionserscheinungen m-Nitranilin. Dasselbe schied sich jedoch nach dem Erkalten nicht aus, sondern musste durch Aether extrahirt werden. Die nach dem Abdampfen desselben zurückbleibenden, gelben Nadeln ergaben, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 113—114. Ausbeute ca. 7%.

In saurer Lösung

entsteht bei Anwendung von 5 gr salzsaurem m-Phenylendiamin, 50 gr Superoxydlösung und genügend Salzsäure

oder Essigsäure in der Kälte nach 5—6 Stunden, beim Erhitzen sofort, ein reichlich-schwarzer, amorpher Niederschlag. Derselbe ist in allen angewandten Lösungsmitteln unlöslich, und glüht, auf dem Platinbleche erhitzt, ohne sich zu verflüchtigen oder zu sublimiren. Es ist Kohle.

Salzsaures p-Phenylendiamin

verhält sich unter den gleichen Bedingungen in alkalischer Lösung dem o-Phenylendiamin vollständig analog. Es scheidet sich ein Theil des Oxydationsproduktes in gelben Nadeln aus, während der noch gelöste Rest der Flüssigkeit durch Aether entzogen wird. Aus Wasser umkrystallisirt ergaben die gelben Nadeln den Schmelzpunkt des Para-Nitranilins = 147°.

In saurer Lösung

entsteht bei Anwendung derselben Menge p-Phenylendiamin, 50 gr Superoxydlösung und genügend Essigsäure ein dunkelgefärbter Niederschlag. Die Flüssigkeit ist geruchlos, färbt sich anfangs grün, um bald ins Dunkle überzugehen. Das Oxydationsprodukt ist nur in Alkohol ganz wenig löslich, in anderen angewandten Lösungsmitteln dagegen vollständig unlöslich. Es krystallisirt nicht.

Auf

salzsaures o-p-Toluylendiamin.

a) in alkalischer Lösung.

5 gr des salzsauren Salzes, in 50 gr Wasser gelöst und mit 50 gr Superoxydlösung versetzt, werden gelinde erwärmt. Die Reaktion verläuft analog den vorher genannten Diaminen. Unter Ammoniakentwickelung und Gelbfärbung der Flüssigkeit scheiden sich nach dem Erkalten, wenn man nicht bis zum Sieden erhitzt hat, gelbe, monokline Prismen von o-Para-Nitrotoluidin ab.

Schmelzpunkt 107. Die Analyse ergab:

Berechnet für N	Gefunden für N
18,42 %	18,55 %.

Ausbeute ca. 8 %.

Giebt man dagegen zu einer heissen Lösung von salzsaurem o-p-Toluylendiamin das Natriumsuperoxyd und erhitzt schnell zum Sieden, in dem man ca. $^1/_2$—1 Stunde erhält, so färbt sich die Flüssigkeit roth und es resultiren nach dem Erkalten und Ausziehen mit Aether gelbe Prismen vom Schmelzpunkte 70,5°. Es hat sich Dinitrotoluol gebildet, was im weiteren auch die Analyse bestätigt.

Berechnet für	C	46,15	Gefunden = 45,62
„	„ H	3,29	„ = 3,31
„	„ N	15,38	„ = 15,42.

b) in essigsaurer Lösung

ergeben 5 gr des Salzes und 50 gr Natriumsuperoxydlösung, nach Zusatz genügender Essigsäure auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt, einen dunklen, amorphen, unlöslichen Niederschlag.

Auf

β-Naphthylamin.

Zu einer heissen Lösung von 5 gr β-Naphthylamin in 200 gr Alkohol und 800 gr Wasser wurden 50 gr Natriumsuperoxyd in zehnprozentiger Lösung gegeben. Die Flüssigkeit färbte sich sofort dunkelroth und es trat intensiver Geruch nach Zimmt auf, der jedoch bald wieder verschwand. Die Lösung wurde dann noch 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sie keine sichtliche Veränderung mehr erlitt. Auch nach dem Erkalten schied sich nichts ab. Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure fielen dagegen sofort ziegelrothe Flocken aus. Dieselben

sind in Chloroform schwer löslich, aus dem sie in Form mikroskopisch kleiner Nadeln beim Concentriren auskrystallisirten. Schmelzpunkt 260–265°. Die Ausbeute betrug nur 0.6% des angewandten β-Naphthylamins.

Derselbe Versuch, zur Darstellung grösserer Mengen obigen Körpers unter den gleichen Bedingungen erneut, ergab zwar in wiederholten Fällen jedesmal dunkelrothe Flocken, jedoch waren dieselben sowohl in Chloroform wie auch in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Die getrockneten Rohprodukte wiesen Schmelzpunkte von 220—235° auf.

In essigsaurer Lösung.

5 gr β-Naphthylamin in 80 gr Eisessig gelöst, werden mit 100 gr Superoxydlösung versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Es schied sich ein schwarzbrauner, amorpher Niederschlag ab, der sich nach dem Auswaschen und Trocknen zwar in Alkohol, Benzol, Chloroform, Toluol, Cumol etc. ziemlich leicht löst, sich aber stets wieder als schmierige Masse, ohne zu krystallisiren, ausscheidet. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schmutzig schwarzer Farbe auf.

Auf

β-Phenyl-Naphthylendiamin.

4 gr der Base, in 200 gr Eisessig gelöst, ergaben nach Zusatz von 80 gr Superoxydlösung schon nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade einen reichlichen, dunkelvioletten Niederschlag. Derselbe ist fast gänzlich unlöslich und schmilzt oberhalb 260°. In conc. Schwefelsäure geht er mit schmutzig violetter Farbe. Auf Zusatz von Wasser tritt Rothfärbung, unter Abscheidung der gelösten Substanz in violetten Flocken, ein.

Lässt man Natriumsuperoxyd auf die gleiche Menge β-Naphthylamin in eisessigsaurer Lösung in der Kälte

einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit bald prachtvoll dunkelroth. Nach längerem Stehen (24 Stunden) fällt auf Zusatz von viel Wasser ein, an Farbe und Quantität der ersten Lösung gleicher Niederschlag aus. Derselbe ist aber in vielen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin, Gasolin, Nitrobenzol, Anilin u. s. w., sowie in Mischungen dieser Flüssigkeiten ziemlich leicht löslich, krystallisirt aber nicht. In conc. Schwefelsäure löst er sich ebenfalls schmutzig violett und verhält sich auf Zusatz von Wasser wie oben.

Lebenslauf.

Geboren am 24. November 1867 zu Bad-Ems, besuchte ich vom sechsten Jahre an die dortige Elementarschule, trat mit dem 9. Jahre in die Realschule daselbst ein, welche ich im Herbste 1879 verliess, um meine Studien an dem Kaiser-Wilhelms-Gymnasium in Montabaur fortzusetzen. Im Frühjahr 1883 in den Besitz des Berechtigungsscheins zum einjährigen Militärdienste gelangt, beschloss ich mich dem Apothekerfache zu widmen und begann meine diesbezügliche Lehrzeit in Wiesbaden, welche ich nach dem gesetzmässigen Verlauf von 3 Jahren daselbst vollendete. Dann konditionirte ich während $3^1/_2$ Jahren in Ems, Neuchâtel (Schweiz) und San-Remo und begann meine Studien im Sommersemester 90 an der Universität in Freiburg i/Br. Im Wintersemester 90/91 setzte ich dieselben in Würzburg fort und absolvirte daselbst im November 1891 das pharmazeutische Staatsexamen. Vom 1. Januar 92 bis 1. Januar 93 genügte ich in Karlsruhe meiner Militärpflicht als einj. Militärapotheker, wobei ich nebenbei noch im chemischen Laboratorium des dortigen Polytechnikums weiterarbeitete, und nach Erledigung meiner Dienstpflicht noch bis Ende des Wintersemesters 92/93 verblieb. Im Sommersemester 93 setzte ich meine Studien in Chemie in Erlangen fort und vollendete daselbst im chemischen Laboratorium, unter Leitung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer, im Wintersemester 93/94 eine chemische Arbeit, auf Grund deren ich, nach bestandenem mündlichen Examen, am 14. Februar 94 zum Doktor der Philosophie promovirt wurde.